

=> d ti,ab,pa

L10 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TI Use of emulsions containing polyol poly(12-hydroxystearate) esters, wax esters and waxes as impregnating and finishing agents for paper, nonwoven fabrics and woven textiles, especially tissue paper.

Script STN gestartet  
AB DE 19906081 A UPAB: 20001023

NOVELTY - Emulsions containing polyol poly(12-hydroxystearate) esters (I), wax esters and waxes are used as impregnating and finishing agents for paper, nonwoven fabrics and woven textiles.

USE - The emulsions are especially useful for improving the soft feel of tissue paper, e.g. for making toilet paper, paper handkerchiefs, facial wipes, makeup-removing tissue or kitchen roll.

ADVANTAGE - The emulsions are capable of imparting a soft feel to tissue paper with a high content (up to 95%) of recycled paper, have good penetration properties, are practically odorless and are readily biodegradable.

Dwg.0/0

PA (COGN-N) COGNIS DEUT GMBH

Page 3, line 66, to page 4, line 12:

#### Emulsions

In a preferred embodiment of the invention, the emulsions contain – again relative to the content of active ingredients –

- (a) 5 to 25, preferably 8 to 20 and particularly 10 to 15 percent by weight of polyolpoly-12-hydroxystearate,
- (b) 50 to 90, preferably 60 to 85, and particularly 70 to 80 percent by weight of wax ester, and
- (c) 5 to 25, preferably 8 to 20, and particularly 10 to 15 percent by weight of waxes;

having the requirement that the amounts add up to 100 percent by weight. The active substance content of the emulsions may range from 0.5 to 80 percent by weight. At higher contents of active substance, the flowability of the emulsions greatly decreases, at lower contents no useful effect can be found. For commercial purposes, it is preferred to use concentrates having a content of active substance ranging from 10 to 70 percent by weight, which may later be diluted to application concentrations of 1 to 15 percent by weight. If desired, the aqueous phase may also contain polyols, preferably up to 15 percent by weight of glycerin.

Page 4, lines 30 to 54:

#### Co-Emulsifiers

If desired, the preparations to be used according to the invention may also contain further emulsifiers, preferably non-ionic, cationic, or amphoteric emulsifiers, such as the following:

- (1) C<sub>12/18</sub> fatty acid mono and diesters of accumulation products of to 30 Mol ethylene oxide on glycerin;

- (2) Glycerin mono/diesters, sorbitan mono/diesters, and sugar mono/diesters of saturated and unsaturated fatty acids having 6 to 22 carbon atoms or hydroxycarbonic acids with two to six carbon atoms, such as for example citric acid, malic acid, or tartaric acid, and accumulation/addition products thereof;
- (3) Alkylmonoglycosides and oligoglycosides with 8 to 22 carbon atoms in the alkyl residue, and ethoxylated analogs thereof;
- (4) Accumulation/addition products of 15 to 60 Mol ethylene oxide on/to castor oil, and/or hardened ricinus oil;
- (5) Polyglycerin ester, such as for example polyglycerin polyricinate or polyglycerin dimerate. Likewise, mixtures of compounds of a plurality of these substance classes are suitable.
- (6) Accumulation products of 2 to 15 Mol ethylene oxide to castor oil and/or hardened castor oil;
- (7) Partial esters based on linear, branched, unsaturated and/or saturated C<sub>6/12</sub> fatty acids, castor oil, as well as 12-hydroxystearic acid, and glycerin, polyglycerin, pentaerythrite, dipentaerythrite, sugar alcohols (e.g. sorbit), alkylglucosides (e.g. methylglucoside, butylglucoside, laurylglucoside) as well as polyglucosides (e.g. cellulose);
- (8) Mono-, di-, and trialkylphosphates as well as mono-, di-, and/or tri-PEG-alkylphosphates and salts thereof;
- (9) Wool alcohols;
- (10) Polysiloxane-polyalkyl-polyether copolymers and/or corresponding derivatives;
- (11) Hybrid esters composed of pentaerythrite, fatty acids, citric acid, and fatty alcohol according to the specification in DE-11 65 574 and/or hybrid esters of fatty acids having six to 22 carbon atoms, methyl glucose and polyols, preferably glycerin or polyglycerin,
- (12) Polyalkylene glycols as well as
- (13) Glycerin carbonate.

Page 9, line 65, to page 10, line 29:

#### Claims

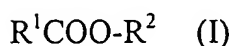
1. Use of emulsions containing
  - (a) polyolpoly-12-hydroxystearate,

(b) wax ester and

(c) waxes

as impregnators and softening agents for paper, web, and tissue.

2. Use of emulsions according to claim 1, characterized in that polyglycerin poly-12-hydroxystearate is used as component (a).
3. Use of emulsions according to claim 1 and/or claim 2, characterized in that as component (b) as wax ester of the formula (I) is used,



in which  $R^1CO$  represents a linear or branched acyl residue of six to 22 carbon atoms having 0 and/or 1 to 3 double bonds and  $R^2$  represents a linear or branched alkyl and/or alkenyl residue of six to 22 carbon atoms with the requirement that the number of carbon atoms in the ester be equal to at least 20.

4. Use of emulsions according to at least one of the claims 1 through 3, characterized in that waxes are used as component (c) which are selected from the group which is formed of
5. Use according to one of claims 1 through 4, characterized in that emulsions are used containing—relative to the active substance—
  - (a) 5 to 25 percent by weight polyolpoly-12-hydroxystearate,
  - (b) 50 to 90 percent by weight wax ester and
  - (c) 5 to 25 percent by weight waxeswith the requirement that the amounts add up to 100 percent by weight.
6. Use according to at least one of the claims 1 through 6, characterized in that emulsions are used having an active substance content in the range of 0.5 to 80 percent by weight.
7. Use according to at least one of the claims 1 through 6, characterized in that emulsions are used that contain treatment oils as auxiliary agents and additives.

8. Use according to at least one of the claims 1 through 7, characterized in that emulsions are used which contain nonionic, amphoteric, and/or cationic co-emulsifiers as auxiliary agents and additives.
9. Use according to at least one of the claims 1 through 8, characterized in that emulsions are used which contain active ingredients as auxiliary agents and additives.

D 109



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 06 081 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**D 21 H 21/24**  
A 61 K 7/00

②① Aktenzeichen: 199 06 081.9  
②② Anmeldetag: 13. 2. 1999  
④③ Offenlegungstag: 17. 8. 2000

DE 199 06 081 A 1

⑦① Anmelder:  
Cognis Deutschland GmbH, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Baumöller, Guido, 42799 Leichlingen, DE; Kawa,  
Rolf, 40789 Monheim, DE; Ansmann, Achim, Dr.,  
40699 Erkrath, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
WO 97 30 216 A1  
WO 95 35 412 A1  
WO 95 35 411 A1  
WO 95 34 528 A1  
WO 95 16 824 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Verwendung von Emulsionen als Imprägnier- und Avivagemittel
- ⑤⑦ Vorgeschlagen wird die Verwendung von Emulsionen,  
enthaltend  
(a) Polyolpoly-12-hydroxystearate,  
(b) Wachsester und  
(c) Wachse  
als Imprägnier- und Avivagemittel für Papiere, Vliese und  
Gewebe.

DE 199 06 081 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Gebrauchs- und Hygienepapiertücher und betrifft die Verwendung von speziellen Emulsionen als Imprägnier- und Avivagemittel.

## Stand der Technik

- 10 Unter dem Oberbegriff "Papier" werden ca. 3000 verschiedene Sorten und Artikel verstanden, die sich in ihren Anwendungsgebieten und ihrer Beschaffenheit zum Teil erheblich unterscheiden können. Zu ihrer Herstellung werden eine Reihe von Zusatzstoffen benötigt, von denen Füllstoffe (z. B. Kreide oder Kaolin) und Bindemittel (z. B. Stärke) zu den wichtigsten zählen. Für den Bereich der Tissue- und Hygienepapiere, die in engeren Kontakt mit der menschlichen Haut gebracht werden, besteht ein besonderes Bedürfnis nach einem angenehmen Weichgriff, der dem Papier üblicherweise durch eine sorgfältige Auswahl der Faserstoffe und insbesondere einen hohen Anteil an frischem Holzschliff oder Cellulose verliehen wird. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit der Papierherstellung sowie aus ökologischer Sicht, ist es jedoch wünschenswert, möglichst hohe Anteile an qualitativ minderwertigerem deinktem Altpapier mitzuverwenden. Dies hat jedoch zur Folge, daß der Weichgriff des Papiers signifikant verschlechtert wird, was in der Anwendung störend ist und insbesondere bei häufigem Gebrauch auch zu Hautirritationen führen kann.
- 20 In der Vergangenheit hat es daher nicht an Versuchen gemangelt, Tissuepapiere durch Tränken, Beschichten oder andere Oberflächenbehandlung so zu behandeln, daß ein angenehmer Weichgriff resultiert. Gegenstand der internationalen Patentanmeldung WO 95/35 411 (Procter & Gamble) sind Tissuepapiere, die mit Avivagemitteln beschichtet werden, welche 20 bis 80 Gew.-% eines wasserfreien Emulgators (Mineralöle, Fettsäureester, Fettalkoholethoxylate, Fettsäureethoxylate, Fettalkohole und deren Mischungen), 5 bis 95 Gew.-% eines Trägers (Fettalkohole, Fettsäuren oder Fettalkoholethoxylate mit jeweils 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettrest) sowie 1 bis 50 Gew.-% Tenside mit einem HLB-Wert von vorzugsweise 4 bis 20 enthalten. Die in der Schrift aufgeführten Ausführungsbeispiele enthalten als Emulgator ausnahmslos Petrolatum. Die internationale Patentanmeldung WO 95/35 412 offenbart ähnliche Tissuepapiere, wobei als Softener wasserfreie Mischungen von (a) Mineralölen, (b) Fettalkoholen oder Fettsäuren und (c) Fettalkoholethoxylaten zum Einsatz kommen. Gegenstand der internationalen Patentanmeldung WO 95/16 824 (Procter & Gamble) sind Avivagemittel für Tissuepapiere, die Mineralöl, Fettalkoholethoxylate und nichtionische Tenside (Sorbitanester, Glucamide). Des weiteren werden in der internationalen Patentanmeldung WO 97/30 216 (Kaysersberg) Avivagemittel für Papiertaschentücher beschrieben, die (a) 35 bis 90 Gew.-% langkettige Fettalkohole, (b) 1 bis 50 Gew.-% Wachsester mit 24 bis 48 Kohlenstoffatomen, (c) 0 bis 20 Gew.-% nichtionische Emulgatoren und (d) 0 bis 50 Gew.-% Mineralöl enthalten. Vom anwendungstechnischen Standpunkt sind aber Weichgriff und Sensorik der behandelten Papiere nach wie vor verbesserungswürdig.
- 30 Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe man trockene Gebrauchspapiere, insbesondere Tissuepapiere, aber auch Tissuegewebe mit besonders angenehmen Weichgriff und ausgezeichneten pflegenden Eigenschaften auch unter Verwendung von solchen Rohstoffen herstellen kann, die einen hohen Altpapieranteil aufweisen. Gleichzeitig sollten nur leicht biologisch abbaubare Hilfsstoffe Verwendung finden und die Zubereitungen leicht in das Tissue eindringen, sich homogen verteilen und auch in hochkonzentrierter Form eine so niedrige Viskosität aufweisen, daß sie sich leicht verarbeiten lassen.
- 40

## Beschreibung der Erfindung

- 45 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Emulsionen, enthaltend
- (a) Polyolpoly-12-hydroxystearate,
  - (b) Wachsester und
  - (c) Wachse

- 50 als Imprägnier- und Avivagemittel für Papiere, Vliese und Gewebe, vorzugsweise zur Hautbehandlung.

- Überraschenderweise wurde gefunden, daß Zubereitungen der genannten Art geeignet sind, selbst besonders kritischem Tissuepapier mit einem Anteil von bis zu 95 Gew.-% Altpapier sowie auch Tissuegewebe einen angenehmen Weichgriff zu verleihen. Die Emulsionen sind auch hochkonzentriert niedrigviskos, so daß sie sich leicht verarbeiten lassen. Infolge der geringen Tröpfchengröße dringen die Emulsionen sehr rasch in die Tissues ein und verteilen sich homogen. Ein weiterer Vorteil besteht ferner darin, daß die praktisch geruchsfreien Zubereitungen ökotoxikologisch unbedenklich sind und insbesondere leicht biologisch abgebaut werden können.
- 55

## Polyolpoly-12-hydroxystearate

- 60 Bei den Polyolpoly-12-hydroxystearaten, die die Komponente (a) bilden, handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise unter den Marken "Dehymuls® PGPH" oder "Eumulgin® VL 75" (Abmischung mit Coco Glucosides im Gewichtsverhältnis 1 : 1) von der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG vertrieben werden. In diesem Zusammenhang sei ferner auf die internationale Patentanmeldung WO 95/34 528 (Henkel) verwiesen. Die Polyolkomponente der Emulgatoren kann sich von Stoffen ableiten, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:
- 65

- (a) Glycerin und Polyglycerin;

- (b) Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- (c) Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- (d) Alkyloligoglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- (e) Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- (f) Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- (g) Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgatoren kommt Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche):

Glycerine: 5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%

Diglycerine: 15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%

Triglycerine: 10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%

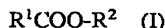
Tetraglycerine: 5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%

Pentaglycerine: 2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%

Oligoglycerine: ad 100 Gew.-%.

#### Wachsester

Unter Wachsestern, die als Komponente (b) Verwendung finden, sind in der Regel Stoffe zu verstehen, die der Formel (I) folgen,



in der  $R^1\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen und  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome im Ester mindestens 20 beträgt. Typische Beispiele hierfür sind Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyloleat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Vorzugsweise werden ungesättigte Wachsester, wie beispielsweise Oleyloleat und Oleylerucat eingesetzt.

#### Wachse

Unter Wachsen, die als Komponente (c) dienen, sind natürliche oder synthetische Stoffe zu verstehen, welche bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig sind, oberhalb von 40°C ohne sich zu zersetzen schmelzen, schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Wachse unterscheiden sich beispielsweise von Harzen dadurch, daß sie in der Regel etwa zwischen 50 und 90°C, in Ausnahmefällen auch bis zu 200°C, in den schmelzflüssigen, niedrigviskosen Zustand übergehen und praktisch frei von aschebildenden Verbindungen sind. Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in die folgenden drei Gruppen ein: Natürliche Wachse, wie z. B. Candelilawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z. B. Montanesterwachse, Salsolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z. B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse. In diesem Zusammenhang ist der Einsatz von natürlichen Wachsen, speziell pflanzlichen Wachsen bevorzugt.

#### Tissuepapiere und Tissuegewebe

Tissuepapiere, auf die sich die vorliegende Erfindung bezieht, können ein- oder mehrlagig aufgebaut sein. In der Regel weisen die Papiere ein Quadratmetergewicht von 10 bis 65, vorzugsweise 15 bis 30 g und eine Dichte von 0,6 g/cm<sup>3</sup> und weniger auf. Beispiele für Tissuepapiere, auf die die erfindungsgemäße Verwendung erstrecken kann, sind Toilettenpapiere, Papiertaschentücher, Gesichtereinigungstücher, Abschminktücher, Erfrischungstücher, Haushaltstücher und dergleichen. Je nach Anwendung können die Tücher besondere Wirkstoffe enthalten, beispielsweise Feuchtigkeitsspende, Insektenrepellents (After-Sun-Tücher), Dihydroxyaceton, Deowirkstoffe, Tenside, Alkohole (Erfrischungstücher), pflegende Öle, antiinflammatorische Wirkstoffe (Babytücher) und dergleichen. Neben den papierbasierten Tissues kommen auch entsprechende Tissuegewebe in Frage, die aus Faser- oder Fleecestoff hergestellt werden.

#### Emulsionen

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Emulsionen – wiederum bezogen auf den Aktiv-



substanzgehalt –

- (a) 5 bis 25, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 10 bis 15 Gew.-% Polyolpoly-12-hydroxystearate,  
 (b) 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 85 und insbesondere 70 bis 80 Gew.-% Wachsester und  
 (c) 5 bis 25 vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 10 bis 15 Gew.-% Wachse;

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Der Aktivsubstanzegehalt der Emulsionen kann je nach Anwendungszweck zwischen 0,5 und 80 Gew.-% liegen. Bei höheren Aktivsubstanzegehalten nimmt die Fließfähigkeit der Emulsionen stark ab, bei niedrigeren Gehalten ist der anwendungstechnische Effekt nicht mehr festzustellen. Vorzugsweise werden Konzentrate mit einem Aktivsubstanzegehalt im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% in den Handel gebracht, die dann auf eine Anwendungskonzentration von 1 bis 15 Gew.-% verdünnt werden. Die wäßrige Phase kann dabei falls gewünscht auch Polyole, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% Glycerin enthalten.

#### Pflegende Öle

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Hilfs- und Zusatzstoffe pflegende Öle eingesetzt. Hierzu kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylen-glycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

#### Co-Emulgatoren

Falls gewünscht, können die erfindungsgemäß zu verwendenden Zubereitungen weitere Emulgatoren, vorzugsweise nichtionische, kationische oder amphotere Emulgatoren enthalten, als da sind:

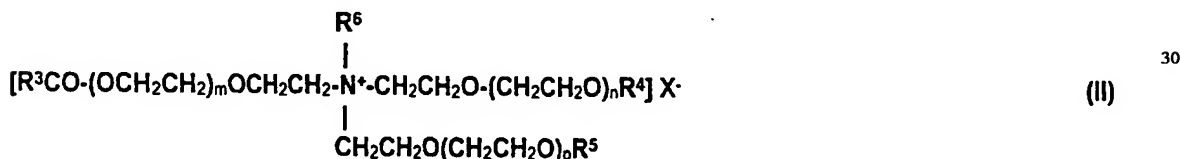
- (1) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (2) Glycerinmono/diester, Sorbitanmono/diester und Zuckermmono/diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Citronensäure, Äpfelsäure oder Weinsäure, und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (3) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (5) Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (6) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (7) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (8) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (9) Wollwachsalkohole;
- (10) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (11) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin,
- (12) Polyalkylenglycole sowie
- (13) Glycerincarbonat.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

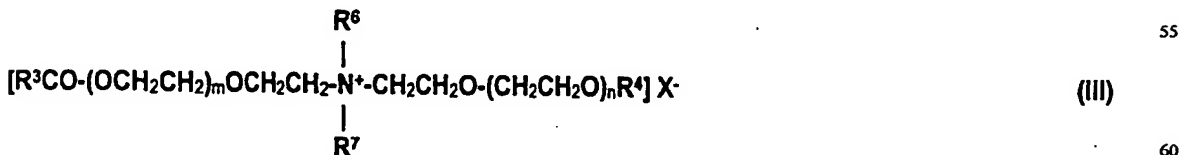
C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisierungsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden

solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquarternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind, da sie den Weichgriff weiter verbessern. Unter der Bezeichnung "Esterquats" werden im allgemeinen quarternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung WO 91/01 295 (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quarterniert. Aus der Deutschen Patentschrift DE-C1 43 08 794 (Henkel) ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quarternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R. Puchta et al. in Tens. Surf. Det., 30, 186 (1993), M. Brock in Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993), R. Lagerman et al. in J. Am. Oil. Chem. Soc., 71, 97 (1994) sowie I. Shapiro in Cosm. Toil. 109, 77 (1994) erschienen. Die quarternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (II)



in der R<sup>3</sup>CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R<sup>3</sup>CO, R<sup>6</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>H-Gruppe, m, n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische C<sub>12/16</sub>-Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete C<sub>16/18</sub>-Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche C<sub>16/18</sub>-Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quarternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C<sub>16/18</sub>-Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quarternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (II) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R<sup>3</sup>CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sup>4</sup> für R<sup>3</sup>CO, R<sup>5</sup> für Wasserstoff, R<sup>6</sup> für eine Methylgruppe, m, n und p für 0 und X für Methylsulfat steht. Neben den quarternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quarternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (III) in Betracht,



in der R<sup>3</sup>CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder R<sup>3</sup>CO, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quarternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (IV) zu nennen,



in der  $\text{R}^3\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^4$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^3\text{CO}$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (II) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (III) und (IV).

#### Wirkstoffe

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können die Emulsionen weiterhin Wirkstoffe, wie beispielsweise milde Tenside, Überfettungsmittel, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Filmbildner, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d. h. insbesondere hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycoether-sulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate,  $\alpha$ -Olefin-sulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalone® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingegengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z. B. Luvisquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z. B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z. B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobomylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Deowirkstoffe kommen z. B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage. Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wäßriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den partiellen Verschluss der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfällung [vgl. J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet beispielsweise sich ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel  $[Al_2(OH)_3Cl] \cdot 2,5 H_2O$  entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)]. Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylactate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweißzersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Stützsubstanzen enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidylgluconat. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphen-oxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d. h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z. B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolox® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der

Übersicht von P. Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B.  $\mu\text{mol}$  bis  $\mu\text{mol/kg}$ ), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-Apalmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoecharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajarsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z. B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSQ}_4$ ) Selen und dessen Derivate (z. B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinöl, Orangenöl, Allylamilglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl,

Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilflat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81–106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Typische Beispiele für keimhemmende Mittel sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbonilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und etherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Famesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist und einen Maiglöckchengeruch hat. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei etwa 0,1 bis 2 Gew.-% – bezogen auf den auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

#### Behandlung der Tissuepapiere mit den Avivagemitteln

Die Behandlung der Tissuepapiere mit den Avivagemitteln kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei die Lösung mindestens auf eine Seite der Papiere aufgetragen wird. Hierzu eignen sich grundsätzlich alle einschlägig bekannten Methoden, mit deren Hilfe man Flüssigkeiten oder Schmelzen auf mehr oder weniger feste Oberflächen auftragen kann, wie z. B. Versprühen, Drucken (z. B. Flexodruck), Beschichten (Gravurbeschichtung), Extrusion sowie Kombinationen dieser Verfahren. Es ist ebenso möglich, die Tücher mit den Zubereitungen zu tränken. Nach dem Auftragen der Zubereitungen schließt sich in der Regel ein kurzer Trockenschritt an. Ausführlich werden Verfahren zum Behandeln von Tissuepapieren mit Avivagemitteln in der schon eingangs genannten Schriften WO 95/35 411 und WO 97/30 216 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

#### Beispiele

Zur Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurden handelsübliche dreilagige Tissuepapiere mit einem Anteil an Recyclepapier von 95% und einem Gewicht von 18 g/m<sup>2</sup> mit den erfindungsgemäßen Emulsionen 1 bis 5 sowie den beiden Vergleichszubereitungen V1 und V2 in Mengen von jeweils 2,5 g/m<sup>2</sup> behandelt. Die Papiere wurden anschließend 30 min bei 30°C getrocknet und der Weichgriff dann von einem Panel bestehend aus 6 erfahrenen Testern auf einer Skala von (+) sehr weich bis (+++) hart beurteilt. Des weiteren wurde das sensorische Gefühl beim Betasten der Tücher beurteilt. Die Ergebnisse, die Mittelwerte von drei Versuchsreihen darstellen, sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

#### Weichgriff von Tissuepapieren unter Verwendung von Emulsionen

Zusammensetzung / Performance	1	2	3	4	5	V1	V2
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate	8,0	10,0	8,0	8,0	10,0	-	-
Glyceryl Oleate	-	-	-	-	-	8,0	10,0
Oleyl Erucate	60,0	65,0	-	-	55,0	60,0	65,0
Oleyl Oleate	-	-	60,0	-	-	-	-
Candelila Wax	7,0	6,0	-	65,0	-	7,0	5,0
Carnauba Wax	-	-	7,0	5,0	-	-	-
Bees Wax	-	-	-	-	5,0	-	-
Wasser	ad 100						
<b>Weichgriff</b>	+++	+++	+++	++	++	+	+
<b>Sensorische Beurteilung</b>	feucht	feucht	feucht	feucht	feucht	stumpf	stumpf

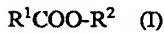
#### Patentansprüche

- Verwendung von Emulsionen, enthaltend
  - Polyolpoly-12-hydroxystearate,

- (b) Wachsester und  
(c) Wachse

als Imprägnier- und Avivagemittel für Papiere, Vliese und Gewebe.

2. Verwendung von Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate einsetzt.  
3. Verwendung von Emulsionen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (b) Wachsester der Formel (I) einsetzt,



- in der  $R^1CO$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen und  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome im Ester mindestens 20 beträgt.

4. Verwendung von Emulsionen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c) Wachse einsetzt, welche ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von  
5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Emulsionen einsetzt, enthaltend – bezogen auf Aktivsubstanz –  
(a) 5 bis 25 Gew.-% Polyolpoly-12-hydroxystearate,  
(b) 50 bis 90 Gew.-% Wachsester und  
(c) 5 bis 25 Gew.-% Wachse

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Emulsionen mit einem Aktivsubstanzgehalt im Bereich von 0,5 bis 80 Gew.-% einsetzt.  
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Emulsionen einsetzt, die als Hilfs- und Zusatzstoffe pflegende Öle enthalten.  
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Emulsionen einsetzt, die als Hilfs- und Zusatzstoffe nichtionische, amphotere und/oder kationische Co-Emulgatoren enthalten.  
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Emulsionen einsetzt, die als Hilfs- und Zusatzstoffe Wirkstoffe enthalten.